

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-168516

(43)Date of publication of application : 04.10.1983

(51)Int.Cl.

B29C 27/00

(21)Application number : 57-054417

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1982

(72)Inventor : OKUNO TOSHIMITSU
HORI YUTAKA
TOMOMOTO TAKANOBU
SUNAKAWA MAKOTO

(54) BONDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To strongly attach goods to a film at room temperature, by a method wherein an adhesion surface is coated with liquid material such as monomer, etc. caused to adhere to by dissolving the surface layer of macromolecular film, polymerization initiator is added to one side, polymerization promotor being added to another side, and thereafter the coated layers are compressingly attached to and polymerized.

CONSTITUTION: When the liquid material composed of vinyl monomer [for example : methyl (meta)acrylate, etc.] adhesively attaching the goods to the macromolecular film on sheet by dissolving or swelling the surface part of this film, is coated on respective adhesion surfaces and they are caused to adhere to, polymerization initiator (for example : hydroperoxide, etc.) is contained in either one side of coated layers, and polymerization promotor (for example : dimethyl- p-toluidine, etc.) is contained in another side. The opposing coated layers are face to face lapped and the liquid material is polymerized. Thus, the goods is attached to the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭58—168516

⑯ Int. Cl.³
B 29 C 27/00

識別記号

庁内整理番号
7722—4F

⑰ 公開 昭和58年(1983)10月4日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑱ 接着方法

⑲ 特 願 昭57—54417
⑳ 出 願 昭57(1982)3月31日
㉑ 発 明 者 奥野敏光
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内
㉒ 発 明 者 堀豊
茨木市下穂積1丁目1番2号日

東電気工業株式会社内
㉓ 発 明 者 友本隆宜
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内
㉔ 発 明 者 砂川誠
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内
㉕ 出 願 人 日東電気工業株式会社
茨木市下穂積1丁目1番2号

2

明 細 書

1. 発明の名称

接着方法

2. 特許請求の範囲

1) 物品と高分子フィルム(又はシート)とを、前記フィルムの表層部分を溶解又は膨潤して粘着化させるビニル単量体及び/又はオリゴマーを主成分とする液状物を夫々の接合面に塗布して接着するに当り、各れか一方の塗布層に重合開始剤を他の一方に重合促進剤を含有させて、前記塗布層相互を重ね合せて前記液状物を重合させ、前記物品とフィルムとを接着することを特徴とする接着方法。

2) 高分子フィルム(又はシート)の非接合面が表装材料にて支持されているものである特許請求の範囲第1項記載の接着方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子フィルム(又はシート)単体或いは該フィルムの一方向の表面が表装材料にて支持されているものを物品面に室温にて強固に接着

する方法に関するものである。

一般に、異種又は同種の適用体相互の接着には、常温で液状の反応硬化型、水、溶剤或いは熱賦活型、溶剤揮散型などの所謂接着剤が知られているが、これらには共通して初期接着力が不十分なうえに、接着作業性が煩雑であって、公害、安全面などから種々の問題が提起されている。

即ち、反応硬化型においては加熱装置が必要であり、これを改良した常温硬化型では所謂ポットライフが短いという問題がある。水又は溶剤賦活型及び溶剤揮散型においては、タックタイムが短く、しかも溶剤系においては空気中に揮散される溶剤によって環境汚染や健康障害といった公害或いは安全面から問題があり、また水賦活型では固化後でも水分を吸湿して接着強度が低下するという問題がある。さらに熱賦活型においては、適用体が耐熱性を有するものにしか使用できないという制限のほかに、固化後でも高温下に曝されると接着強度が著しく低下するという欠点がある。

他方、これらの接着剤とは本質的に異なり、目

的とする適用体面へ、或いは適用体相互を簡単な圧着手段で一応の接着目的を達成する感圧接着剤が汎用されている。この接着剤の特徴は前記接着剤類に比して初期接着力及び保持力が優れていることであるが、接着後において、前記接着剤の如く凝集力が増大する傾向がないことは一つの欠点である。

本発明は貼着当初においては物品を保持する程度の粘着性を有すると共に表面が粗面状態である物品面に対してめれ性を発揮し、接着後においては大きな接着面積で強固に接着し、しかも接着作業時有害な物質の揮散のない、新規な接着方法を提供するものである。

本発明の詳細を具体的に説明すると、物品と高分子フィルム（又はシート）とを、前記フィルムの表層部分を溶解又は膨潤して粘着化させるビニル単量体及び／又はオリゴマーを主成分とする液状物を夫々の接合物に塗布して接着するに当り、各れか一方の塗布層に重合開始剤を他の一方に重合促進剤を含有させて、前記塗布層相互を重ね合

5

に対して強固な接着を示すものである。従って本発明の方法は、前記高分子フィルムが物品面の保護、防食、装飾或いは表示などの諸目的をもって接着させる場合に有用であることが理解される。

しかして本発明の他の態様として、前記高分子フィルム的一方の表面が装装材料で支持されているときに、該フィルムの露出面を介して前記フィルムを目的とする物品面に接着する場合も、本発明に包含されることが理解されるであろう。従って装装材料で支持されている場合の高分子フィルムは、~~装装~~材料を物品面に接着するための接着材料の一部として機能するものである。

装装材料としては、紙、不織布、織布、ゴム及び／又はプラスチックからなるフィルム、シート、テープ又は発泡フィルム（又はシート）の如きそれらの加工品、或いは金属箔などが挙げられる。

本発明の実施に当って用いられるビニル単量体及び／又はオリゴマーは、重合開始剤の分解で発生する活性なラジカルにて重合されるものであれば一官能性或いは多官能性の区別なく使用できる

せて前記液状物を重合させ、前記物品とフィルムとを接着することを特徴とする接着方法を提供するものである。

本発明の具体化した一つの態様は、自己支持性を有する高分子フィルムの表層部分を溶解又は膨潤して粘着化させるビニル単量体及び／又はオリゴマーを主成分とする液状物を用いると共に、該液状物の2つの系に夫々重合開始剤と重合促進剤とを別々に配合しておき、これを接着を目的とする高分子フィルム及び物品の夫々の接合面に塗布し、この塗布層面相互を重ね合わせることによって前記液状物を重合させ、前記フィルムと物品とを接着させることである。

かかる方法によれば、高分子フィルムの表層部分は液状物で溶解又は膨潤されて粘着性を有すると共に、重合開始剤と重合促進剤との作用により液状物を重合することによって、物品との界面部分には、高分子フィルムからなるポリマー部分と液状物の重合物（又は硬化物）とからなる微視的に不均一な海島構造が形成されるために、物品面

6

のものであって、その具体例を例示すれば次の通りである。

一官能性ビニル単量体：例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートの如きアルキル又はシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン、（メタ）アクリル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの如き（メタ）アクリル酸のヒドロキシエステル、グリシジル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど、

多官能性ビニル単量体：例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリ

コールジ(メタ)アクリレート、の如き(メタ)アクリル酸のエチレングリコール又はプロピレングリコールジエステル、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレートなど、

一官能性オリゴマー：例えばポリエステル樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られるポリエステルモノ(メタ)アクリレートなど、

多官能性オリゴマー：例えばポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、コポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られるエポキシ(メタ)アクリレート、ポリイソシアネート化合物とヒドロキシアクリル(メタ)アクリレートとの反応によって得られるウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られるポリエステルジ(メタ)アクリレート或いはポリエーテルジ(メタ)アクリレートなど、

これらのビニル単量体及び／又はオリゴマーを主成分とする液状物は、前記ビニル単量体及び／

ジェンスチレン共重合体ゴム、アクリルゴムなどのゴム類及び／又はポリエステル樹脂、クロルスルホン化ポリエチレン樹脂、ポリブチラール樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの合成樹脂類からなる厚さ5～5000 μ mのフィルム(又はシート)、及び前記ゴム類及び／又は合成樹脂類からなる加工品例えば発泡体フィルム、合成紙、不織布、織布などが挙げられるが、殊にポリエステル樹脂、クロルスルホン化ポリエチレン樹脂、ポリアクリル系樹脂の群から選ばれたものが好ましいものである。これらの高分子フィルム(又はシート)の一方の面には前記の表装材料が貼り合されることがある。

前記液状物の一方に配合される重合開始剤は、重合促進剤のレッドックス反応により分解して活性なラジカルを発生し、前記液状物を重合せしめるものであって、例えばケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキシ

又はオリゴマーの一種又は2種以上で構成されるが、その粘度は塗布作業性を考慮すると、0.01～100ポイズ、実用的には50ポイズ以下の範囲に調整するのが好ましいものであり、該液状物は高分子フィルムと物品との界面に、前記高分子フィルムの厚み100 μ mを基準として1～500 g/m^2 、好ましくは10～300 g/m^2 の範囲で塗布される。

これらのビニル単量体及び／又はオリゴマーを主成分とする液状物は、前述の如く、2つの系で用いられ、その一方に重合開始剤が他の一方に重合促進剤が配合され、高分子フィルム及び物品の接合面に夫々塗布されるものである。

また高分子フィルム(又はシート)は、少なくとも該部分が前記ビニル単量体及び／又はオリゴマーを主成分とする液状物にて溶解又は膨潤されて賦活され、重合後は物品との界面に、高分子フィルムからなるポリマー部分と液状物の重合物(又は硬化物)とによって微視的に不均一な海島構造を構成するもので、例えば天然ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、フタ

ド、パーオキシエステル、パーオキシカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドの如き有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサニ-1-カルボニトリル)などのアゾ系化合物などが挙げられる。該重合開始剤は前記液状物又は高分子フィルムの各れか一方に、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で配合される。

しかしして重合開始剤を配合してなる系には、その保存性を向上させる目的で、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、カテコール、ピクリン酸フェノアジン、A-ブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,6-ジターシャリブチル-p-クレゾールの如き重合禁止剤を、重合開始剤の1/10以下の量で配合することができる。

重合開始剤の配合されない他の一方の前記液状物には、前記重合開始剤をレドックス反応により分解し活性なラジカルの発生を容易にする重合促進剤、例えばジメチルアニリン、ジメチル-p-トリイジン、ジエチル-p-トリイジン、ジイソプロパノール-p-トリイジン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、チオ尿素、アセチルチオ尿素、アスコルビン酸ナトリウム、 α -ナフチルアルデヒドとアニリンの縮合物などが、0.1～10重量%の範囲で配合される。0.1重量%以下では添加の効果がなく、10重量%以上では接着強度が低下するので好ましくないものである。

しかして本発明の接着方法は、液状物の夫々に配合してなる重合開始剤及び重合促進剤を組み合わせて、高分子フィルム（又はシート）と物品を接着するものであるが、高分子フィルム（又はシート）を保護、防食、防水、装飾或いは表示などの目的をもって、鋼構造物、建築構造物などの構造物或いは金属シート、プラスチックシート、ゴム

13

しないという特徴を有する。

以下本発明の実施例を示す。文中部とあるのは重量部を意味する。なお実施例中の剪断接着強度測定時、試料体の強度が接着強度より弱い場合には、試料体を補強材にて補強して接着界面の接着強度を測定した。

実施例 1

厚さ500 μ mの可溶性ポリエステルシート（幅20mm、長さ100mm）の一端部から20mmのところまでに、メチルメタクリレート50部、エチルアクリレート40部、トリエチレングリコールジメタクリレート10部及びベンゾイルパーオキサイド1.5部からなる液状物を7g/m²塗布する。

一方、厚さ1.6mmの鋼板（サンドブラスト処理した後トリクロロエチレンで脱脂した冷間圧延鋼板、幅20mm、長さ100mm）の一端部から20mmのところまでに、メチルメタクリレート50部、エチルアクリレート40部、トリエチレングリコールジメタクリレート10部及びジメチルアニリン2部からなる液状物を3g/m²塗布する。

シート、ガラス板などのシート状物品及びその類似物品などの物品面に接着する場合、前記液状物及び重合開始剤並びに重合促進剤を組み合せ、前記高分子フィルム及び物品の接合面の両方に夫々液状物を塗布して、高分子フィルム面を前記液状物を溶解又は膨潤して粘着化させることにより、物品面に均一に接触させ、前記液状物を重合させることを特徴とするものである。

また高分子フィルム（又はシート）の一方の表面が前述の如き表装材料で支持されている場合も同様に、高分子フィルムを物品面に強固に接着させることを特徴とするものである。

従って本発明の方法によれば、液状物及び該液状物にて溶解又は膨潤した高分子フィルムの相乗作用によって物品へのぬれ性が大となり、最終的な接着面積を大きくし、しかも接着界面は液状物を重合せしめてなる重合物と高分子フィルムからなるポリマー部分とが微視的に不均一な海島構造を形成しているから、強固な接着強度が得られ、接着後は高温高湿下に曝されても接着強度が低下

14

次いで、前記シートの塗布面と鋼板との塗布面相互を段違いに貼り合せ、試料体を作製して20℃で24時間放置し、万能引張型試験機（引張速度5mm/min）にて剪断接着強度を測定したところ14.2kg/cm²の値が得られた。

実施例 2

エチルメタクリレート75部と2-エチルヘキシルメタクリレート25部とからなる厚さ300 μ mのポリアクリル系シートの片面に、スチレン60部、ブチルメタクリレート35部、ポリエチレングリコールジメタクリレート5部及びナフテン酸コバルト2部からなる液状物を5g/m²塗布する。

一方、厚さ2mmのベークライト板の表面に、前記液状物中のナフテン酸コバルトに代えてクメンハイドロパーオキサイドを配合した液状物を5g/m²塗布する。

次いで前記シートとベークライト板とを実施例1と同様に貼り合せ、試料体を作製して20℃で36時間放置し、剪断接着強度を測定したところ、17.7kg/cm²の値が得られた。

実施例 3

表装材料としての厚さ $75\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリニステルフィルムの片面に、クロルスルホン化ポリエチレンを溶解したトルエン 40 重量溶液を、乾燥後の厚みが $20\mu\text{m}$ となるように塗布し、 110°C で 10 分間乾燥し、このポリエチレン層面に、メチルメタクリレート 70 部、メタクリル酸 30 部及びメチルケトンパーオキサイド 1 部からなる液状物を $10\text{g}/\text{m}^2$ 塗布する。

一方、厚さ 2mm のステンレス板面に、メチルメタクリレート 70 部、メタクリル酸 30 部及びナフテン酸亜鉛 1 部からなる液状物を $5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布する。

次いで前記フィルムとステンレス板とを実施例 1 と同様に貼り合せ、試料体を作製して 25°C で 36 時間放置し、剪断接着強度を測定したところ、 $20.2\text{kg}/\text{cm}^2$ の値が得られた。

実施例 4

表装材料としての厚さ $100\mu\text{m}$ のアルミニウムシートの片面に、メチルメタクリレート 85 部と 2

ーヒドロキシエチルメタクリレート 15 部からなる厚さ $15\mu\text{m}$ のポリアクリル層を形成し、該層面に、エチルアクリレート 50 部、スチレン 45 部、ポリエチレングリコールジメタクリレート 5 部及びジメチルパーオキソリン 1.5 部からなる液状物を $5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布する。

一方、厚さ 1.6mm の鋼板（実施例 1 と同じ）の表面に、エチルアクリレート 50 部、スチレン 45 部、ポリエチレングリコールジメタクリレート 5 部、ベンゾイルパーオキサイド 2 部及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.01 部からなる液状物を $5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布する。

次いで前記シートと鋼板とを実施例 1 と同様に貼り合せ、試料体を作製して 25°C で 16 時間放置し、剪断接着強度を測定したところ、 $24.1\text{kg}/\text{cm}^2$ の値が得られた。

上記実施例からも明らかな如く、本発明の方法によれば、同質又は異種物品相互を強固に接着することが明らかである。

特許出願人 日東電気工業株式会社
代 表 者 土 方 三 郎